

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年5月13日 (13.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/039880 A1

(51) 国際特許分類⁷: C08L 23/00, C08K 7/00, H01B 7/18

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/013791

(22) 国際出願日: 2003年10月28日 (28.10.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2002-314845
2002年10月29日 (29.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 矢崎総業株式会社 (YAZAKI CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-8333 東京都港区三田一丁目4番28号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 八木 清 (YAGI, Kiyoshi) [JP/JP]; 〒410-1194 静岡県裾野市御宿1500番地 矢崎総業株式会社内 Shizuoka (JP). 勝亦 信 (KATSUMATA, Makoto) [JP/JP]; 〒410-1194

静岡県裾野市御宿1500番地 矢崎部品株式会社内 Shizuoka (JP). 牛島 均 (USHIJIMA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒410-1194 静岡県裾野市御宿1500番地 矢崎部品株式会社内 Shizuoka (JP). 渡辺 伸一 (WATANABE, Shinichi) [JP/JP]; 〒410-1194 静岡県裾野市御宿1500番地 矢崎部品株式会社内 Shizuoka (JP).

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アーク森ビル28階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): CN, ID, KR, LT, MX, PH, PL, PT, SK, US, VN.

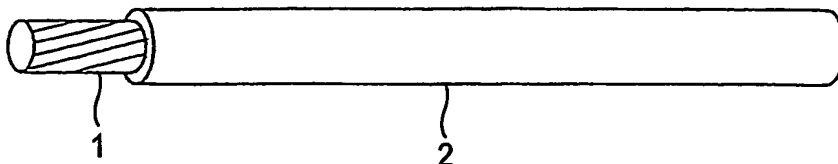
(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: RESIN COMPOSITION FOR COATING-ELECTRIC WIRE AND ELECTRIC WIRE USING THE SAME

(54) 発明の名称: 電線被覆用樹脂組成物およびそれを用いた電線



(57) Abstract: A resin composition for coating an electric wire which comprises a polyolefin resin and, mixed therewith, a polyolefin resin composition having superfine nylon fibers dispersed in a polyolefin, wherein the polyolefin resin

composition has a weight ratio of a polyolefin resin (PO) and superfine nylon fibers (Ny) preferably of 5 : 5 to 9 : 1 (PO : Ny), more preferably of 8 : 2 (PO : Ny), and wherein the polyolefin resin composition may further contain at least one type of silica particles and magnesium hydroxide particles.

(57) 要約: ポリオレフィン樹脂とナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物とを混合した樹脂組成物であって、該ナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂(PO)とナイロン極細繊維(Ny)の重量比が5:5~9:1(PO:Ny)であることが好ましく、8:2(PO:Ny)がより好ましい。更にシリカ粒子および水酸化マグネシウム粒子の少なくとも一方を含有してもよい。

明細書

電線被覆用樹脂組成物およびそれを用いた電線

技術分野

本発明は、電線被覆用樹脂組成物およびそれを用いた電線に関する。

背景技術

近年、自動車の電装品の高性能化、高機能化に伴って、電線の使用量が増えている。従来これら絶縁電線として、銅等の導電体の周囲をポリ塩化ビニル系樹脂で被覆したものが広く用いられてきた。これらポリ塩化ビニル系樹脂を用いた電線は、耐摩耗性、柔軟性、耐電圧及び絶縁抵抗が比較的高く、生産コストが低いという利点がある。また、このポリ塩化ビニル樹脂組成物は、単独で難燃性に優れている。

しかし、これらポリ塩化ビニル系樹脂は焼却時に有害なハロゲン系ガスが発生し、地球環境を汚染するので、その代替物質、いわゆるノンハロゲン系材料が模索されてきた。

そこで、近年、ハロゲン化物を用いない絶縁体としてポリエチレン等のオレフィン系樹脂組成物を自動車のワイヤハーネス等、高温を発する箇所の電線の絶縁体に用いる試みがなされている（例えば、特開平 9-95566 号公報の第 2 頁参照）。

自動車のワイヤハーネス等に使用される電線は、配線及び結線を容易にする目的で識別を規定の色（赤、白、黒、青、緑等）に色づけすることにより行われている。電線の色づけ方法は、従来より、下記（１）～（３）の何れかの方法で行われている。

(1) 上記絶縁性樹脂押出し成形時に、染料、顔料等を該絶縁性樹脂に練り込み、被覆層内部まで均質に着色する方法。

(2) 導体上に着色された樹脂フィルムを積層し、その上に半透明な絶縁性樹脂を押出し成形法により被覆する方法。

(3) 絶縁性樹脂を押出し成形法により被覆した後、被覆層表面に有機溶剤系のインクを塗布する方法。

しかしながら、上記(1)の方法は、色替えを行うときに、製造ラインの停止及び原材料の損失が多く発生し、生産性が悪く、使用量が少ない色に着色された電線に在庫が生じ、上記(2)の方法は、半透明の絶縁性樹脂被覆層を透過する色を明確に識別するには視認性が悪く、配線及び結線時の作業性が悪い。また、上記(3)の方法は、有機溶剤系インクを使用して作業環境よく行うにはさらなる設備投資を必要とし、コスト高となる。

このような背景から、ポリアミン樹脂、アルコール及び顔料を特定の割合で含有し水溶性着色インクで電線の絶縁層表面を着色する技術が提案されている(例えば、特開平10-251563の第2頁参照)。

しかしながら、上記の水溶性着色インクでは、ポリオレフィン樹脂組成物からなる電線の表面着色には十分な成果が得られなかった。

開示の概要

よって本発明は、可撓性および柔軟性に優れ、染料による着色性が優れ、更に機械特性、耐磨耗性に優れた電線被覆用樹脂組成物、およびそれを用いた電線を提供することを目的とする。

上記の目的を達成するために、本発明によれば、ポリオレフィン樹脂とナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物とを混合した電線被覆用樹脂組成物が提供される。

好ましくは、前記ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂（PO）とナイロン極細繊維（Ny）の重量比が5：5～9：1（PO：Ny）である。ここで、前記重量比が8：2（PO：Ny）であることが好ましい。

好ましくは、シリカ粒子および水酸化マグネシウム粒子の少なくとも一方を含有する。

好ましくは、前記ポリオレフィン樹脂組成物が、ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤およびシリカ粒子を含有する。

ここで、前記ポリアミド繊維中にシリカ粒子および水酸化マグネシウム粒子の少なくとも一方を含有することが好ましい。

また、前記ポリアミド繊維の平均繊維径が5μm以下であり、アスペクト比が20以上、1,000以下であることが好ましい。

本発明によれば、電線であって、上記の樹脂組成物から成る被覆層を具備して成るものも提供される。

本発明においては、ポリオレフィン樹脂とナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物とを混合したことにより、引張伸び、即ち可撓性および柔軟性、インクによる着色性が向上する。また、更にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有する事により、耐磨耗性が向上し、染料による着色性がより向上する。

図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の実施例に基づく自動車用電線（単線）を示す斜視図である。

図2は、本発明の第2の実施例に基づく自動車用電線（フラット線）を示す斜視図である。

図3は、本発明の第3の実施例に基づく自動車用電線（シールド電線）を示す

斜視図である。

図4は、スクレーブ摩耗試験の試験方法を説明するための模式図である。

図5は、難燃性試験の試験方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の電線被覆用樹脂組成物および電線について詳細に説明する。

本発明の電線被覆用樹脂組成物（以下、単に樹脂組成物とも称する）に用いられるポリオレフィン樹脂としては、特に限定されず、各種ポリオレフィンを適宜選択して用いることができ、その中でも80～250℃の範囲の融点のものが好ましい。このような好適な例としては、炭素数2～8のオレフィンの単独重合体や共重合体及び、炭素数2～8のオレフィンと酢酸ビニルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、炭素数2～8のオレフィンとメタアクリル酸或いはそのエステルとの共重合体、及び炭素数2～8のオレフィンとビニルシラン化合物との共重合体が好ましく用いられるものとして挙げられる。

具体例としては、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレンブロック共重合体、エチレン・プロピレンランダム共重合体、ポリ4-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリヘキセン-1、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・ビニルアルコール共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチレン・アクリル酸メチル共重合体、エチレン・アクリル酸エチル共重合体、エチレン・アクリル酸プロピル共重合体、エチレン・アクリル酸ブチル共重合体、エチレン・アクリル酸2-エチルヘキシル共重合体、エチレン・アクリル酸ヒドロキシエチル共重合体、エチレン・ビニルトリメトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルトリエトキシシラン共重合体、エチレン・ビニルシラン共重合体などがある。また、塩素化ポリエ

チレンや臭素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレンなどのハロゲン化ポリオレフィンも好ましく用いられる。

これらポリオレフィンのなかで特に好ましいものとしては、高密度ポリエチレン（HDPE）、低密度ポリエチレン（LDPE）、線状低密度ポリエチレン（LLDPE）、ポリプロピレン（PP）、エチレン・プロピレンブロック共重合体（EPBC）、エチレン・プロピレンランダム共重合体（EPRC）、エチレン・酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン・アクリル酸エチル共重合体（EEA）及びエチレン・ビニルアルコール共重合体が挙げられ、中でもメルトフローインデックス（MFI）が0.2～50 g／10分の範囲のものが最も好ましいものとして挙げられる。これらを1種のみ用いてもよく、2種以上を組合せてもよい。

次に、本発明の樹脂組成物に用いられる、ナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物について説明する。

該ナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物（以下、単にNy-POとも略記する）に用いられるナイロン繊維のナイロン成分としては、特に限定されず、主鎖中にアミド基を有する熱可塑性ポリアミド（以下、ポリアミド）であり、融点135～350℃の範囲のものが用いられ、しかも前記ポリオレフィンの融点より20℃以上高いものであり、中でも融点160～265℃の範囲のものが好ましい。かかるポリアミドとしては、押出し及び延伸によって強靱な繊維を与えるものが好ましいものとして挙げられる。

ポリアミドの具体例としてはナイロン6、ナイロン66、ナイロン6-ナイロン66共重合体、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、キシリレンジアミンとアジピン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとピメリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとスペリン酸との重縮合体、キシリレンジアミンとアゼライン酸との重縮合体、キ

シリレンジアミンとセバシン酸との重縮合体、テトラメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、ドデカメチレンジアミンとテレフタル酸の重縮合体、テトラメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、オクタメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、トリメチルヘキサメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、デカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体、ウンデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体及びドデカメチレンジアミンとイソフタル酸の重縮合体などが挙げられる。

これらのポリアミドの内、特に好ましい具体例としては、ナイロン6（PA6）、ナイロン66（PA66）、ナイロン12（PA12）、ナイロン6-ナイロン66共重合体などが挙げられる。これらの1種又は2種以上でもよい。これらのポリアミドは、10,000～200,000の範囲の分子量を有していることが好ましい。

該ナイロン繊維の繊維径としては、特に限定されないが、5 μ m以下である。

該ナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物に用いられるポリオレフィンとしては、前述の樹脂組成物の主要成分として挙げたポリオレフィンと同じものである。

本発明に用いられるNy-POにおける、ポリオレフィン樹脂（PO）とナイロン極細繊維（Ny）の重量比としては、特に限定されないが、5：5～9：1（PO：Ny）が好ましく、より好ましくは7：3～9：1（PO：Ny）であり、最も好ましくは8：2（PO：Ny）である。

本発明の樹脂組成物におけるNy-POの使用量としては、特に限定されない

が、該樹脂組成物 100 重量部に対して 100 重量部以下が好ましく、より好ましくは 50 重量部以下であり、さらに好ましくは 5～20 重量部である。

また、本発明の樹脂組成物は、シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有することが、該樹脂組成物から得られる樹脂成形体の耐摩耗性および着色性が向上することで好ましい。

本発明の樹脂組成物に含有してもよいシリカ粒子（カップリング処理、CVD 法等、表面処理剤、処理方法等により表面処理されたものを含む）としては、特に限定されないが、その粒径サイズとしては、好ましくは 1 nm～100 μm であり、特に好ましくは 1 nm～100 nm である。

本発明の樹脂組成物に含有してもよい水酸化マグネシウム粒子（カップリング処理、CVD 法等、表面処理剤、処理方法等により表面処理されたものを含む）としては、特に限定されないが、その粒径サイズとしては、好ましくは 1 nm～100 μm であり、特に好ましくは 10 nm～10 μm、さらに好ましくは 10 nm～1000 nm である。

本発明の樹脂組成物における該シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものの含有量としては、特に限定されないが、該樹脂組成物 100 重量部に対して 100 重量部以下が好ましく、より好ましくは 60 重量部以下であり、さらに好ましくは 10～30 重量部である。

また、本発明の樹脂組成物において、上記ナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物（Ny-PO）として、ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤およびシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有するものを用いることができる。このような Ny-PO を用いることにより、本発明の樹脂組成物の耐摩耗性がより優れたものとなる。

このような Ny-PO としては、そのポリアミド繊維中にシリカ粒子もしくは

水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有するものであってもよく、また、該ポリアミド繊維中にシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有しないものであっても良い。

ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤およびシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有するNy-POに用いられるポリオレフィンとしては、特に限定されず、前述の樹脂組成物の主要成分として挙げたポリオレフィンと同じものが挙げられる。

上記Ny-POに用いられるポリアミドは、特に限定されず、前述の樹脂組成物のナイロン成分として挙げたものと同じものが挙げられる。

シランカップリング剤は、ポリオレフィン成分とポリアミド成分の合計量100重量部に対し、0.1～5.5重量部の範囲が好ましく、特に好ましくは0.2～3.0重量部の範囲である（シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを同時添加の場合：0.1～8重量部（好ましくは0.2～4重量部）、シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを後添加の場合：0.1～5.5およびシリカにシランカップリング処理）。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、耐磨耗性、難燃性、強度の高い組成物が得られず、シランカップリング剤の量が5.5重量部よりも多いと弾性率に優れた組成物が得られない。シランカップリング剤の量が0.1重量部よりも少ないと、ポリオレフィン成分とポリアミド成分とシリカ粒子との間に強固な結合が形成されず、強度の低い組成物しか得られない。一方、シランカップリング剤の量が5.5重量部よりも多いと、ポリアミド成分は良好な微細繊維にならないので、やはり弾性率に劣る組成物しか得られない。

シランカップリング剤を用いる場合は、有機過酸化物を併用することができる。有機過酸化物を併用することによりポリオレフィン成分の分子鎖にラジカルが

形成されシランカップリング剤と反応することによりポリオレフィン成分とシランカップリング剤の反応は促進されるからである。有機過酸化物の使用量はポリオレフィン成分100重量部に対して0.01~1.0重量部である。有機過酸化物としては1分間の半減期温度が、ポリオレフィン成分の融点或いはシランカップリング剤成分の融点のいずれか高い方と同じ温度ないし、この温度より30℃程高い温度範囲であるものが好ましく用いられる。具体的には1分間の半減期温度が110~200℃程度のものが好ましく用いられる。

有機過酸化物の具体例としてはジ- α -クミルパーオキサイド、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシ-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、1,1-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン、2,2-ジ-*t*-ブチルパーオキシブタン、*n*-ブチル4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシバレリネート、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキサン)プロパン、2,2,4-トリメチルペンチルパーオキシネオデカネート、 α -クミルパーオキシネオデカネート、*t*-ブチルパーオキシネオヘキサネート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、*t*-ブチルパーオキシアセート、*t*-ブチルパーオキシラウレート、*t*-ブチルパーオキシベンゾエート、*t*-ブチルパーオキシイソフタレートなどが挙げられる。中でも1分間の半減期温度が溶融混練温度ないしこの温度より30℃程高い温度の範囲であるもの、具体的には1分半減期温度が80~260℃程度のものが好ましく用いられる。

上記Ny-P〇に用いられるシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとしては、特に限定されず、前述の樹脂組成物に用いたシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものと同一ものが挙げられる。

該Ny-P〇における該シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものの含有量としては、特に限定されないが、該Ny-P

0100重量部に対して1~100重量部が好ましく、より好ましくは1~60重量部である。

60重量部を超えると、Ny-POの強度が得られないことがある。また、1重量部未満であると、前述のシランカップリング剤とシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したもの間の水素結合部分が少なくなるため、やはり、所望の耐摩耗性、強度が得られない。

しかし、実際には、該シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものの好ましい含有量は、該Ny-POの製造時における混練条件等によって異なるため、該混練時に適宜好ましい量を選択すればよい。

該Ny-POにおけるポリアミド成分は、その殆どが微細な繊維として上記マトリックス中に均一に分散している。具体的にはその70重量パーセント、好ましくは80重量パーセント、特に好ましくは90重量パーセント以上が微細な繊維として分散している。ポリアミド成分の繊維は、平均繊維径が5 μ m以下で、平均繊維長が100 μ m以下であることが好ましい。アスペクト比（繊維長／繊維径の比）は20以上であり1,000以下であることが好ましい。そして、ポリオレフィン成分はポリアミド成分と界面で結合している。

次に、上記のポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤およびシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを含有するNy-POの製造方法について説明する。

該Ny-POの製造方法は以下の2形態に大別される。

(A) 予め作成された、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとを混練する。

(B) ポリオレフィン、ポリアミド、シランカップリング剤及びシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものを混練する。

(A) の製造方法形態における、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物の製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の工程から製造される。

(A 1) ポリオレフィン成分 (成分 1) とシランカップリング剤 (成分 2) とを溶融混練して化学変成する。

(A 2) 成分 2 で化学変成した成分 1 に、ポリアミド成分 (成分 3) をその融点以上で溶融混練する。

(A 3) 成分 2 で化学変成した成分 1 に成分 3 のポリアミドをその融点以上で溶融混練・化学変成して押出す。

(A 4) 溶融混練・化学変成した押出物を成分 1 の融点以上でしかも成分 3 の融点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する。

(A 5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする。

(A 6) 必要なら得られたペレットに残余の成分 1 のポリオレフィンを追加して成分 3 の融点以下で溶融混練して冷却してペレタイズする。

工程 A 1 について説明する。溶融混練温度は成分 1 の融点以上 (融点より 30℃ 高い) である。融点より 30℃ 高い温度で溶融混練すると成分 2 のシランカップリング剤と反応して化学変成される。溶融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい (以下の各工程でも同様である)。

工程 A 2 について説明する。溶融混練温度は成分 3 の融点以上である (融点より 10℃ 高い)。溶融混練温度が成分 3 の融点より低いと混練できず、繊維状に分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは 20℃ 高い温度で溶融混練する。

工程 A 3 について説明する。押出しする工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又は T ダイから押出す。紡糸、押出しのいずれも成分 3 の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、成分 3 の融点より高い温度、この融点より 30℃ 高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で成分 3 の融点より低い温度で溶融・混練を行っても、混練物は成分 1 からなるマトリックス中に成分 3 の微細な繊維が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、成分 3 は微細な繊維にはなり得ない。

工程 A 4 について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、成分 3 の融点より 10℃ 以下の低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な繊維が形成されるので繊維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できるのでより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻き取る。または、切断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトを掛けるとは、紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比（ドラフト比）は、1.5～100 の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは 2～50 の範囲、特に好ましくは 3～30 である。

工程 A 5 について説明する。ペレット化することにより樹脂やゴム成分などを追加して均一に混練できるから、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物としてはペレット状のものをを用いることが好ましい。ペレット状の樹脂組成物を用いれば、樹脂組成物はゴムや樹脂と均一に混練でき、微細な繊維が均一に分散したポリアミド繊維強化樹脂組成物が容易に得られるからである。

上記各工程は工程毎に分離して説明したが、各成分及び有機過酸化物などを供給できる複数の供給口を有し、且つ各供給口に一対一対応する複数の混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。

そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

上記のようにして得られた、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物とシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとを混練する方法としては、特に限定されないが、例えば、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤からなる樹脂組成物（成分４）のペレットとシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したもの（成分５）とを、バンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルuder、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などを用いて、ポリオレフィンの融点より１０℃以上、ポリアミド融点以下で加熱混練する方法等が挙げられる。

上記の加熱混練により成分５が、成分４に含まれるシランカップリング剤との間で水素結合が形成されるものと推測される。上記のように加熱混練されたものは、押出し、延伸又は圧延、ペレタイズすることが好ましい。

（Ｂ）の製造方法形態における、ポリオレフィン、ポリアミド繊維及びシランカップリング剤、シリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものからなるNy-POの製造方法は、特に限定されないが、例えば以下の工程から製造される。

（Ｂ１）ポリオレフィン成分（成分１）とシランカップリング剤（成分２）とを熔融混練して化学変成する。

（Ｂ２）成分２で化学変成した成分１に、ポリアミド成分（成分３）とシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したもの（成分５）を成分３の融点以上で熔融混練する。

（Ｂ３）成分２で化学変成した成分１に、成分３のポリアミドをその融点以上で熔融混練・化学変成して押出す。

（Ｂ４）熔融混練・化学変成した押出物を成分１の融点以上でしかも成分３の融

点以下でドラフトをかけつつ延伸又は圧延する。

(B5) 延伸又は圧延した組成物を室温に冷却してペレタイズする。

(B6) 必要なら得られたペレットに残余の成分1のポリオレフィンを追加して成分3の融点以下で溶融混練して冷却してペレタイズする。

工程B1について説明する。溶融混練温度は成分1の融点以上(融点より30℃高い)である。融点より30℃高い温度で溶融混練すると成分2のシランカップリング剤と反応して化学変成される。溶融混練は樹脂やゴムの混練に通常用いられている装置で行うことができる。このような装置としてはバンバリー型ミキサー、ニーダー、ニーダーエキストルーダー、オープンロール、一軸混練機、二軸混練機などが用いられる。これらの装置の中では短時間で且つ連続的に溶融混練が行える点で二軸混練機が最も好ましい(以下の各工程でも同様である)。

工程B2について説明する。溶融混練温度は成分3の融点以上(融点より10℃高い)である。溶融混練温度が成分3の融点より低いと混練できず、繊維状に分散しないので、融点より高い温度、特に好ましくは20℃高い温度で溶融混練する。

工程B3について説明する。押出しする工程において得られた混練物を紡糸口金或いはインフレーションダイ又はTダイから押出す。紡糸、押出しのいずれも成分3の融点より高い温度で実施する必要がある。具体的には、成分3の融点より高い温度、この融点より30℃高い温度の範囲で実施することが好ましい。本工程で成分3の融点より低い温度で溶融・混練を行っても、混練物は成分1からなるマトリックス中に成分3の微細な繊維が分散した構造にはならない。従って、かかる混練物を紡糸・延伸しても、成分3は微細な繊維にはなり得ない。

工程B4について説明する。押出された紐状乃至糸状紡糸は、連続的に冷却、延伸、又は圧延処理して行われる。冷却・延伸又は圧延処理は、成分3の融点より10℃以下の低い温度で行われる。延伸及び圧延することにより、より強固な

繊維が形成されるので繊維強化樹脂組成物としての特性がより発揮できてより好ましい。延伸又は圧延は、例えば混練物を紡糸口金から押し出して紐状ないし糸状に紡糸し、これをドラフトを掛けつつホビンなどに巻き取る。または、切断してペレットにするなどの方法で実施できる。ここでドラフトを掛けるとは、紡糸口金速度より巻取速度を高くとることを言う。巻取速度／紡糸口金速度の比（ドラフト比）は、1.5～100の範囲とすることが好ましく、更に好ましくは2～50の範囲、特に好ましくは3～30である。

工程B5について説明する。ペレット化することにより樹脂やゴム成分などを追加して均一に混練できるから、ポリアミド繊維強化ポリオレフィン樹脂組成物としてはペレット状のものをを用いることが好ましい。ペレット状の樹脂組成物を用いれば、樹脂組成物はゴムや樹脂と均一に混練でき、微細な繊維が均一に分散したポリアミド繊維強化樹脂組成物が容易に得られるからである。

上記各工程は工程毎に分離して説明したが、各成分及び有機過酸化物などを供給できる複数の供給口を有し、且つ各供給口に対応する複数の混練帯を有する二軸混練機を用いて一括して連続的なプロセスで処理することも可能である。そうすることにより経済的、安定した、安全な製造方法になる。

上記の加熱混練により、成分1が成分2と反応して化学変性され、成分1からなるマトリックス中に成分3の微細な繊維が分散した構造になる。さらに成分3の微細な繊維より微細な成分1のひげ状繊維が、成分3の繊維表面に形成する場合がある。また、このとき成分3も成分2で化学変性される。成分5は、成分2で化学変性された部分と化学結合し成分1と成分3を部分的に架橋した状態を作り上げると推察され、ゲル分率が成分5を添加しない場合よりも高い値となり、種々の特性を向上させている。

本発明の樹脂組成物を得る方法は、特に制限されるものではないが、予めヘンシェルミキサー等の高速混合装置を用いて、ポリオレフィン樹脂とNy-PO、

更にはシリカ粒子もしくは水酸化マグネシウム粒子またはこれらの粒子の混合したものとをプリブレンドした後、単軸押出機、二軸押出機、パンバリーミキサー、ニーダー、ロールミル等公知の混練機を用いて混練する方法等が挙げられる。

尚、本発明の樹脂組成物には、通常配合される各種補助成分例えば、フェノール系、リン系、硫黄系等の各種酸化防止剤、核剤、帯電防止剤、金属脂肪酸塩、アמיד系、シリコン、テフロン等の滑剤、スリップ剤、加工助剤、金属不活性剤、紫外線防止剤、カーボンブラック、ホワイトカーボン、炭酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、フェライト、ゼオライト、モンモリナイト、ワラストナイト、硫酸バリウム、クレー、タルク、亜鉛華等のフィラー等を、本発明の効果を損なわない範囲で添加してもよい。

本発明はまた、上記の樹脂組成物を絶縁材料に用いた電線を提供する。電線の種類、構造には制限がなく、例えば図1に示す単線、図2に示すフラット線、図3に示すシールド線等の絶縁体に上記の樹脂組成物を用いることにより、十分な可撓性および柔軟性、染料による着色性、さらには、耐磨耗性の改善を図ることができる。ここで参照番号1は導体を、2は絶縁体を、3は編組シールドを、4はシースを示す。

電線の絶縁体とする方法も制限されるものではなく、公知の種々の方法が可能である。例えば、押出し機は、シリンダー直径 $\Phi 20 \sim 90 \text{ mm}$ 、 $L/D = 10 \sim 40$ の単軸押出機を使用し、スクリー、クロスヘッド、ブレーカープレート、ディストリビューター、ニップル、ダイスを有するものを使用する。そして、上記の樹脂組成物が十分に溶融する温度に設定された単軸押出機に樹脂組成物を投入する。樹脂組成物はスクリーにより、溶融・混練され、一定量がブレーカープレートを経由し、クロスヘッドに供給される。溶融した樹脂組成物は、ディストリビューターによりニップルの円周上へ流れ込む。流れ込んだ溶融樹脂組成物は、ダイスにより導体の円周上に被覆された状態で押出され、絶縁体を備

える電線が得られる。

以下に具体的な数値例を説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

表 1

処方例		1	2	3	4
材料 配合	低密度ポリエチレン	100	100	100	100
	臭素系難燃剤	35	35	10	
	添加剤	2	2	2	2
	Ny-PO (Ny wt %)	10 (2)	10 (2)	10 (2)	10 (2)
	シリカ粒子 16nm		10		5
	水酸化マグネシウム粒子 80nm			60	5
電子線架橋の有無		無	無	無	無
電線 特性値	引張強度 (MPa)	11.5	12.5	11.0	11.5
	伸び (%)	540	540	350	330
	耐摩耗性 (回)	150	210	120	140
	難燃性 (秒)	5	5	6	12
着色性	着色前	225	225	220	220
	25℃	210	200	200	200
	60℃	170	160	150	150

処方例		5	6	比較 1	比較 2
材料配合	低密度ポリエチレン	100	100	100	100
	臭素系難燃剤	35	35	35	35
	添加剤	2	2	2	2
	Ny-PO (Ny wt %)	10 (2)	10 (2)		
	シリカ粒子 1.6 nm		10		10
	水酸化マグネシウム粒子 80 nm				
電子線架橋の有無		有	有	有	有
電線 特性値	引張強度 (MPa)	11.5	12.2	10.1	9.7
	伸び (%)	410	405	410	390
	耐摩耗性 (回)	235	260	160	195
	難燃性 (秒)	4	3	6	6
着色性	着色前	230	230	235	230
	25℃	220	215	230	225
	60℃	195	185	215	205

〔押出トルクの評価〕

表 1 に示す如く各成分からなる樹脂組成物を電線押出し機 (Φ60mm、L/D=24.5、FFスクリュウ) に投入し、押出スピード600mm/min、押出温度200℃にて、導体面積0.5387mm²の導体上に押出し、仕上がり外径1.50mmの電線を作製した。

表 1 において材料配合の数値単位は重量部である。なおナイロン極細繊維分散

ポリオレフィン樹脂組成物（Ny-PO）においては、ポリオレフィンとして低密度ポリエチレン〔融点 110°C 、 $\text{MFR}=5.0\text{ (g/10min)}$ 〕80重量部に、シランカップリング剤として γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン1.0重量部と酸化防止剤のイルガノックス1010を0.5重量部及び過酸化物としてジ- α -クミルパーオキサイド（濃度40%）を0.5重量部を混合して 170°C に加熱した $\Phi 45\text{ mm}$ の二軸押出機に投入し混練してペレット化したシラン変性ポリエチレンを得た。得られたシラン変性ポリエチレン全量とナイロン成分としてナイロン6（融点 $215\sim 225^{\circ}\text{C}$ ）2.0重量部と更にイルガノックス1010を0.5重量部を 235°C に設定した $3\text{ mm}\Phi$ のダイスを付けた二軸押出機に投入して混練、ダイスよりストランド状に押し出し、空気で冷却して引き取りロールでドラフト比7で引取り5インチロール間で室温で1.5倍延伸してペレタイズすることによって得た。

〔電線特性の評価〕

上記の電線押出し機によって作製した電線の引張特性（降伏、破断強度、伸び）、耐磨耗性、難燃性の評価を行った。それぞれの試験結果を表1に併記した。

＜引張試験＞

長さ約 150 mm の試験電線の中央部に 50 mm の間隔で標線を配し、JIS B 7721に規定の試験装置のチャックに取付け、 200 mm/min の引張速度で引張り、最大引張荷重（MPa）及び切断時の標線間の長さから引張伸びを測定した。

＜耐磨耗性＞

図4に示すスクレーパ摩耗試験装置を用いて行った。即ち、長さ約 1 m の試験電線111をサンプルホルダー105に載置し、クランプ104で固定する。そして、先端に直径 0.45 mm のピアノ線108を備えるプランジ103を、押圧部材101を用いて総荷重 7 N で試験電線111に押し当てて往復させ（往復

距離 14 mm)、試験電線 111 の絶縁体が摩耗してプランジ 103 のピアノ線 108 が試験電線 111 の導体 106 に接するまでの往復回数を測定した。

<難燃性>

図 5 に示すように、長さ 600 mm 以上の試験電線 10 を無風槽に 45° の角度に傾斜させて固定し、上端から 500 mm \pm 5 mm の部分にブンゼンバーナー 20 により 15 秒間還元炎を当て、消炎するまでの時間を測定した。

〔着色性の評価〕

染料として P l a s t _ _ _ B l u e 8580 を、キシレンに 3 w t % に溶解したものを着色液とした。該着色液中に、上記の如く得られた電線を、25、60 °C の各温度条件で 10 秒間浸漬後、キシレンで洗浄することにより、着色処理を行った。

着色処理後の電線の着色をコンピュータに画像データとして読取り、画像処理ソフトを用いて該画像データの色濃度をグレースケールで測定した。なお、このグレースケールは白 255 - 黒 0 で色濃度の段階付けを行ったものである。試験結果を表 1 に併記した。

請求の範囲

1. ポリオレフィン樹脂とナイロン極細繊維分散ポリオレフィン樹脂組成物とを混合した電線被覆用樹脂組成物。
2. クレーム 1 に記載の樹脂組成物であって、
 前記ポリオレフィン樹脂組成物のポリオレフィン樹脂（PO）とナイロン極細繊維（Ny）の重量比が 5 : 5 ~ 9 : 1（PO : Ny）の範囲内である。
3. クレーム 2 に記載の樹脂組成物であって、
 前記重量比が 8 : 2（PO : Ny）である。
4. クレーム 1 に記載の樹脂組成物であって、
 シリカ粒子および水酸化マグネシウム粒子の少なくとも一方を含有する。
5. クレーム 1 に記載の樹脂組成物であって、
 前記ポリオレフィン樹脂組成物が、ポリオレフィン、ポリアミド繊維、シランカップリング剤およびシリカ粒子を含有する。
6. クレーム 5 に記載の樹脂組成物であって、
 前記ポリアミド繊維中にシリカ粒子および水酸化マグネシウム粒子の少なくとも一方を含有する。

7. クレーム 5 に記載の樹脂組成物であって、
前記ポリアミド繊維の平均繊維径が $5\mu\text{m}$ 以下であり、アスペクト比が 20 以上、1,000 以下である。
8. 電線であって、
クレーム 1 に記載の樹脂組成物から成る被覆層を具備して成る。

FIG. 1

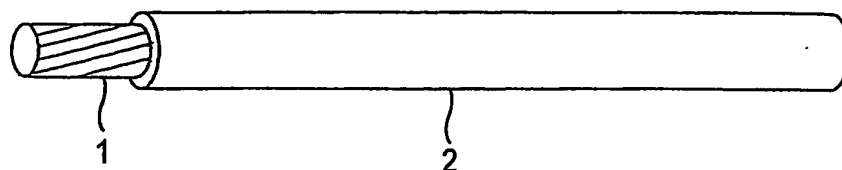


FIG. 2

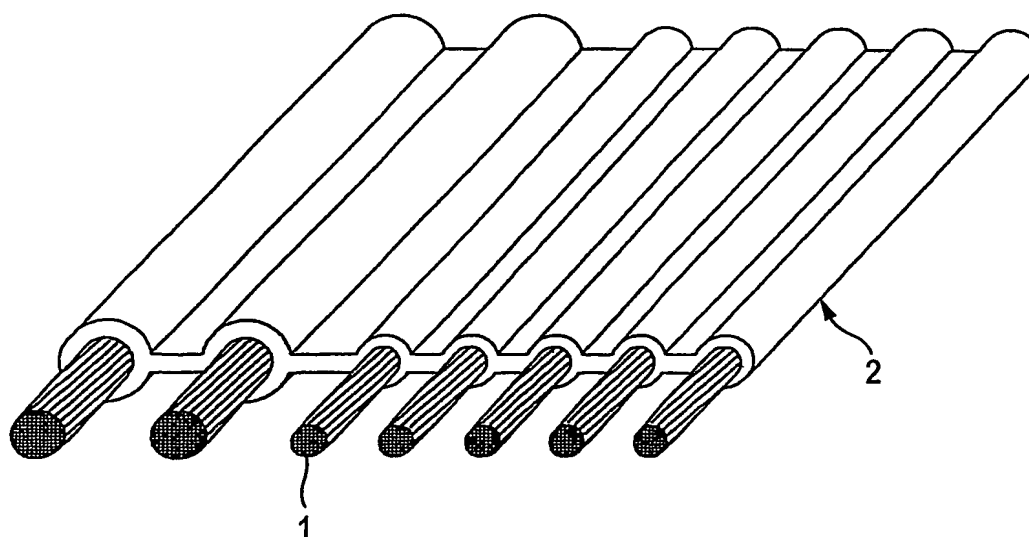


FIG. 3

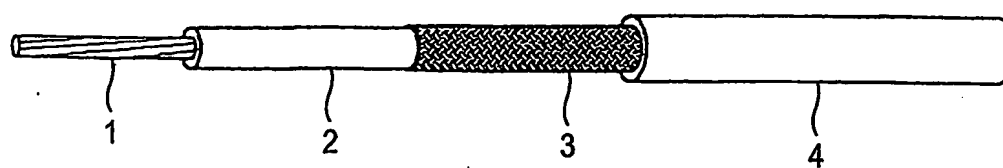


FIG. 4

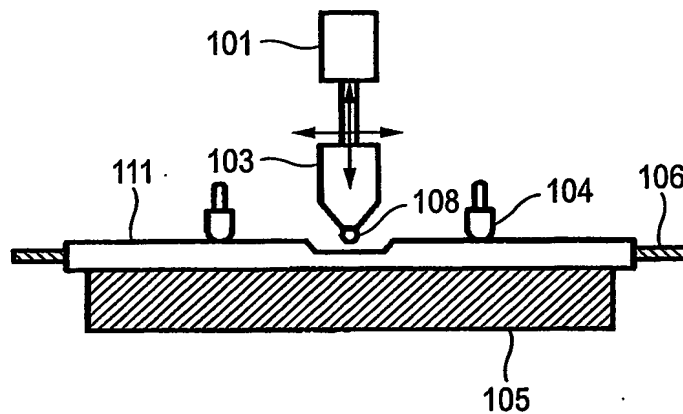
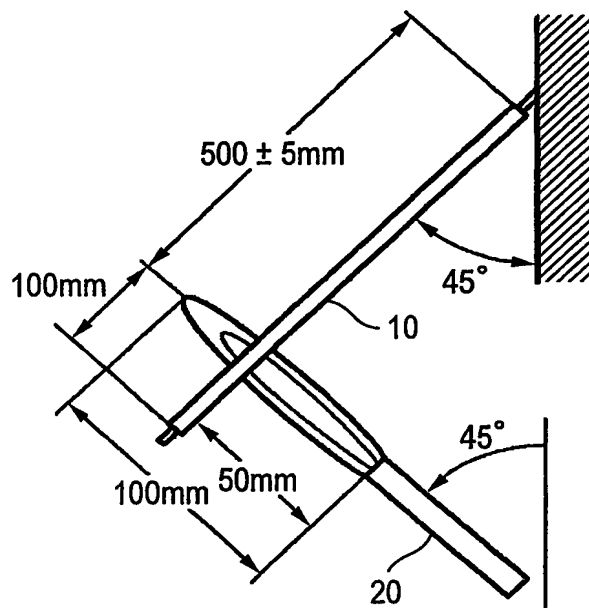


FIG. 5



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13791

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L23/00, C08K7/00, H01B7/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08, H01B7/18

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 11-302464 A (Ube Industries, Ltd.), 02 November, 1999 (02.11.99), Full descriptions (Family: none)	1-5 6-8
A Y	JP 2002-265948 A (Kamishima Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 18 September, 2002 (18.09.02), Full descriptions (Family: none)	1-5 6-8
A Y	JP 2000-239453 A (Sumitomo Electric Industries, Ltd.), 05 September, 2000 (05.09.00), Full descriptions (Family: none)	1-5 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
12 December, 2003 (12.12.03)

Date of mailing of the international search report
13 January, 2004 (13.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/13791

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A Y	JP 2000-26696 A (Sumitomo Wiring Systems, Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00), Full descriptions (Family: none)	1-5 6-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L23/00, C08K7/00, H01B7/18

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C08L23/00-23/36, C08K3/00-13/08, H01B7/18

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 11-302464 A(宇部興産株式会社)1999. 11. 02, 全明細書 (ファミリーなし)	1-5
Y		6-8

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 12. 03

国際調査報告の発送日

13.01.04

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

印

4J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A Y	JP 2002-265948 A(神島化学工業株式会社)2002.09.18, 全明細書 (ファミリーなし)	1-5 6-8
A Y	JP 2000-239453 A(住友電気工業株式会社)2000.09.05 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-5 6-8
A Y	JP 2000-26696 A(住友電装株式会社)2000.01.25 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-5 6-8